

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC879 U.S. PTO
09/988139
11/19/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年11月21日

出願番号
Application Number:

特願2000-354592

出願人
Applicant(s):

大日精化工業株式会社

2001年11月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3096494

【書類名】 特許願
【整理番号】 DN11152
【提出日】 平成12年11月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 04/02
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内
【氏名】 滝沢 稔
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内
【氏名】 杉戸 善文
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内
【氏名】 小熊 尚実
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内
【氏名】 土居 誠司
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1-7-6 大日精化工業株式会社内
【氏名】 中村 道衛
【特許出願人】
【識別番号】 000002820
【氏名又は名称】 大日精化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107788

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 広志

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0012561

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用電解質溶液の固形化材および電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】

疎媒性重合体鎖（A：ハードセグメント）と親媒性重合体鎖（B：親媒性セグメント）とからなるブロック共重合体であって、該ブロック共重合体の最小単位がA-B-Aであり、上記親媒性セグメントには、-S-結合あるいは-C-結合を介してカルボキシル基、エステル基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基および/またはポリオキシアルキレン基が結合していることを特徴とする電池用電解質溶液の固形化材。

【請求項2】

ブロック共重合体中のハードセグメントが、ポリスチレン、ポリエチレンおよびポリプロピレンからなる群から選ばれた重量平均分子量10,000～500,000の炭化水素鎖であり、その含有量がブロック共重合体中において0.5～70重量%であり、ブロック共重合体中の親媒性セグメントが、ポリブタジエン、ポリクロロプロレンおよびポリイソプロレンからなる群から選ばれた重量平均分子量10,000～300,000の炭化水素鎖である請求項1に記載の電池用電解質溶液の固形化材。

【請求項3】

さらにブロック共重合体の85重量%以下の疎媒性エラストマーを含む請求項1に記載の電池用電解質溶液の固形化材。

【請求項4】

厚みが0.0001～2mmのフィルムに成形されている請求項1～3の何れか1項に記載の電池用電解質溶液の固形化材。

【請求項5】

請求項1～4の何れか1項に記載の固形化材によって固形化された電解質溶液を使用したことを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池の電解質溶液の固形化材および該固形化材によって固形化された電解質溶液を有する電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より電池の電解質溶液は液状であるので、安全性の面からも電解質溶液は容器に格納されている。該電解質溶液を長期的に安全に保持するためには、上記容器は頑丈である必要があり、その結果、電池を薄型にすることは困難であった。近年、高分子物に電解質溶液を吸収させて電解質溶液を固形化し、電解質溶液の電池からの漏洩を防ぎ、安全性を向上させると共に、電池の形状の自由性、電池の薄型化、さらには大面積化による高出力が期待されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

電解質溶液を固形化する従来の高分子物は、架橋構造を有しており、溶剤に不溶性であり、且つ熱によって溶融されないことから、均一厚さの薄いフィルムに成形することができない。電池の小型化、薄膜化には薄いフィルム状の固体電解質の使用が必須であるが、上記高分子物を薄いフィルム状に成形できないことから、均一厚みで薄いフィルム状の固体電解質を得ることは困難であった。

従って、本発明の目的は、均一な厚さで且つ薄膜のフィルムであり、電池の電解質溶液を容易に吸収して固形化し得る電池用電解質溶液の固形化材を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、疎媒性重合体鎖（A：ハードセグメント）と親媒性重合体鎖（B：親媒性セグメント）とからなるブロック共重合体であって、該ブロック共重合体の最小単位がA-B-Aであり、上記親媒性セグメントには、-S-結合あるいは-C-結合を介してカルボキシル基、エステル基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基および／または

ポリオキシアルキレン基が結合していることを特徴とする電池用電解質溶液の固形化材を提供する。

本発明で使用するブロック共重合体は、溶媒に溶解または微分散させることが可能、あるいは熱によって溶融させることができるので、任意の厚みのフィルムに成形することができる。該フィルムは電池の高濃度電解質溶液を良好に吸収して、高濃度電解質溶液を固形化することができ、該固形化された電解質溶液は良好な導電性を有する。

【0005】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の固形化材の原料として使用するブロック共重合体は疎媒性であり、結晶性あるいは凝集性の高い重合体鎖、すなわち疎媒性ハードセグメントと、不飽和二重結合基を含有する重合体鎖とのブロック共重合体である。これらのブロック共重合体は、工業材料第24巻第12号(1976)「特集熱可塑性エラストマー」、石油学会誌第18巻565頁(1975)などにおいて記載されている。これらのブロック共重合体は、それらの結合様式がいわゆるテレーブロック(tele-block)共重合体型あるいはマルチーブロック(Multi-block)共重合体型、星型ブロック共重合体型という名称で表現されているように、不飽和二重結合を含有する重合体鎖の2点間をハードセグメントで挟んだ(ハードセグメント) - (不飽和セグメント) - (ハードセグメント)のような構造を有する高分子物である。また、ハードセグメントと不飽和セグメントのシングルーブロック(single-block)共重合体がこの中に混入してもよい。該高分子物は重量平均分子量10,000～500,000であることが好ましい。

【0006】

すなわち、本発明の固形化材を構成するハードセグメントとしては、ポリスチレン、ポリエチレンおよびポリプロピレンから選ばれる1種が好ましい。また、不飽和セグメントとしてはポリブタジエン、ポリクロロブレンおよびポリイソブレンから選ばれる1種が好ましい。上記ハードセグメントは、ブロック共重合体中で結晶化しており、ブロック共重合体を常温で物理的に架橋させている。また

、このハードセグメントは、電池の電解質溶液、例えば、濃厚水酸化カリウム水溶液に対して優れた安定性を有している。

【0007】

ブロック共重合体中のハードセグメントの含有量は、ブロック共重合体中において0.5～70重量%であることが好ましい。ハードセグメントの量が0.5重量%未満では、ハードセグメントによる結晶化の作用が発現せず、70重量%を超えると電解質溶液に対する吸液量が小さくなる。好ましくは1.0～50重量%の範囲である。

【0008】

本発明の固形化材を構成する不飽和セグメントは、ポリブタジエン、ポリクロロブレンおよびポリイソブレンからなる群から選ばれた1種であり、その重量平均分子量10,000～300,000の炭化水素鎖であることが好ましい。該不飽和セグメントの含有量は、ブロック共重合体中において95.5～30重量%、好ましくは99.0～50重量%である。

【0009】

上記不飽和セグメントは、-S-結合または-C-結合を介して親媒基を有している。親媒基としてはカルボキシル基、エステル基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基、エーテル基などであり、エーテル基では、ポリオキシエチレン基またはポリオキシプロピレン基の単独あるいはこれらのブロックまたはランダム共重合体が挙げられる。エステル基は、その加水分解などによって親媒基を発現させることができる。これらの親媒基は電解質溶液の溶媒によって適切に選択および組み合わせる。例えば、電解質溶液としては水系と非水系があり、該系の溶媒を吸収するような基を選択して不飽和セグメントに導入することが好ましい。

【0010】

上記不飽和セグメントに前記親媒基を導入する方法としては、例えば、メルカプト基(-SH)を1個を有する親媒性化合物、酸性亜硫酸ソーダ、無水マレイン酸などを不飽和セグメント中の二重結合に付加させる方法が挙げられる。メルカプトを有する化合物としては、例えば、チオグリコール酸、チオ乳酸、チオリシゴ酸、チオ琥珀酸、チオサルチル酸、メルカプトプロパンスルホン酸、チオエ

タノールアミン、チオグリコール、チオグリセリンなどが挙げられる。これらのメルカプト化合物、無水マレイン酸、酸性亜硫酸ソーダなどを、フリーラジカル発生剤、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノバレリック酸、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、過流酸アンモニウムおよびそのアルカリ塩、過酸化水素などが存在下で、あるいは加熱のみで不飽和セグメントに付加され、本発明の固定化剤が得られる。

【0011】

不飽和セグメントに-C-結合あるいは-S-結合を介してポリエチレンオキサイド基および/またはポリプロピレンオキサイド基を導入する方法としては、前記方法にて水酸基および/またカルボン酸基を導入し、これらの導入基にエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドを付加重合させることによって行なわれる。付加されたポリエチレンオキサイド基および/またはポリプロピレンオキサイド基の重量平均分子量は200～1,000の範囲が好ましい。

【0012】

前記親媒性基の導入に際しては溶媒を用いて行なうことが好ましい。好ましい溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシロール、ターペン、ペンタン、ナフテン、灯油、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアルデヒド、ジオキソラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ブチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、メタノール、水などが挙げられる。

【0013】

以上の如くして得られる本発明の固形化材は、水系溶解型、水分散型、溶剤分散型、溶剤溶液型、粉末状などの何れの形態でも採り得る。以上の如くして得られる本発明で使用する高分子物の製造方法自体は、本出願人が開示した特開平1-168968号公報に示してある。

本発明の固形化材はフィルム状であることが好ましい。フィルム化の方法としては、前記固形化材の溶液又は分散液を用いて流延および乾燥するキャスト方法

、あるいは熱可塑性樹脂に粉末の固形化材を分散し、該分散物を押出方式、カレンダー方式などでフィルム化することができる。特に得られるフィルムに優れた強度を付与するために、前記固形化材の溶液又は粉末に天然又は合成の樹脂類を添加することができる。

【0014】

天然物又は合成の樹脂としては、優れた耐薬品性を有する樹脂、例えば、天然ゴム、クロロブレン、イソブレン、ブチルゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の合成ゴムなどが挙げられる。これらの共重合体は、ランダム、ブロックあるいはグラフトのいずれの結合様式の共重合体であってもよい。添加量は、固形化材の85重量%以下であることが好ましい。添加量が85重量%を超えると、得られるフィルムの電気伝導度が小さく、電解質溶液の固形化材としては使用できない。その他の添加剤として可塑剤も使用でき、特に耐薬品性のあるプロセスオイルが有効である。

【0015】

以上の如くして得られるフィルムの厚さは0.0001~2mmである。0.0001mm未満の厚みでは均質なフィルムが得られない場合がある。又、2mmを超えるとフィルム化が困難であり、電解質溶液の吸収に長時間を必要とするし、また、このような厚みでは薄型の電池が得られない。

【0016】

本発明の固形化材に吸収させる電池の電解質としては、希硫酸、塩化カリウム、塩化亜鉛、水酸化カリウム、過塩素酸リチウム、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₂などのリチウム塩が挙げられるである。

【0017】

上記電解質の媒体としては、例えば、水、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、メチルフォルナート、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタンなどおよびこれらの混合物が挙げられる。

【0018】

電池用の電解質溶液は、その種類によって異なり、大きくは水系と非水系（非プロトン系）に分かれる。本発明の固形化材は、そのハードセグメントに対して貧溶媒であり、その親媒性セグメントに対して良溶媒である電解質溶液を選択することによって、電解質溶液を良好に吸収し、電解質溶液を固形化することができる。また、電解質溶液の溶媒に合わせてハードセグメントおよび親媒性セグメントを選択および組み合わせることも好ましい。

【0019】

電解質溶液が水系の時は、本発明の固形化材は、イオン性親媒基を含有することが好ましく、非水系の時はアルカリイオンの移送に係るポリエチレンオキサイドを含むポリオキシアルキレン基を本発明の固形化材に含有させることが重要である。電解質溶液の吸収量は、本発明の固形化材の厚さとイオン性基或いはポリエチレングリコール基を含むポリオキシアルキレン基の含有量によって異なるが、本発明の固形化材は、その5～5,000重量%の電解質溶液を吸収し固形化することができる。好ましくは10～2,000重量%である。吸収量が5重量%未満では固形化された電解質溶液の電気伝導が小さすぎ、5,000重量%を超えると、電解質溶液を吸収したフィルム状固形化材の強度が弱くなり、電解質溶液を吸収した状態での体積変化が大きく、電池への適用が困難となる。

【0020】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、文中「部」または「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1（高分子物Aの合成）

15部のポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンからなるブロック共重合体（ポリスチレン含有量30%、重量平均分子量10万）を、45部のトルエンと75部のシクロヘキサン35部とメチルエチルケトン35部とからなる混合溶媒に溶解し、窒素気流下に70℃に昇温した。この中に20部のチオグリコール酸と0.3部のアゾビスイソブチロニトリルを添加して12時間付加反応させた。この反応液を、飽和Na₂SO₄水溶液で洗浄して反応液中の未反応のチオグ

リコール酸を抽出除去した。洗浄後の溶液に15%のKOHメタノール溶液73部を添加して、生成した高分子物に付加したチオグリコール酸のカルボキシル基をカリウム塩とした。

【0021】

その後溶媒を留去して溶液の固形分を30%に調整した。該溶液中の固形分を赤外吸収スペクトル分析した結果、ポリブタジエンの不飽和基は殆ど消失していた。この溶液中に懸濁している粒子の粒径を光散乱法（コールタ社N4タイプ）で測定した結果、粒子は粒径約100nmであった。又、該溶液から取り出した高分子物Aの脱イオン水に対する膨潤度は3,000%であった。

【0022】

試験1（熱KOH耐久試験）

上記高分子物Aを20%KOH水溶液（電解質溶液）に入れ、80°Cで3ヶ月間連続で静置した。該高分子物Aによる電解質溶液の吸収量は400%であり、該高分子物Aには変化は認められなかった。

【0023】

試験2

前記固形分30%の高分子物Aの溶液と、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン（SBR-TR）ブロック共重合体（ポリスチレン含有量30%、重量平均分子量10万）のトルエン/メチルエチルケトン溶液（固形分濃度20%）とを、表1に記載のそれぞれの固形分比（重量比）で混合し、該混合液をガラス板の上に流延して乾燥し、厚さ約100μmのフィルムを作成した。

【0024】

このフィルムの吸液量と吸液状態のフィルムの電気伝導度の関係を表1に示した。吸液量は、各溶液（脱イオン水、10%KC1水溶液）にフィルムを24時間浸漬し重量変化より算出した。電気伝導度は25°Cで各溶液（脱イオン水、10%KC1水溶液）にフィルムを24時間浸漬し、取り出して1cm²の白金のプレートに挟み、6Vの電圧を掛けてその時の電流より算出した。

【0025】

【表1】

表1

高分子物A／ SBR-TR (重量比)	乾燥フィル ムの導電度 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	脱イオン水吸 収フィルムの導 電度 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	KC ℥水吸収 フィルムの導 電度 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	脱イオン 水の吸収 率 (重量%)	KC ℥水 の吸収率 (重量%)
0／100	0	0	0	0	0
25／75	1.2×10^{-7}	5.7×10^{-3}	5.8×10^{-3}	250	150
50／50	2.45×10^{-6}	1.29×10^{-3}	6.9×10^{-3}	450	200
75／25	6.94×10^{-5}	2.42×10^{-3}	4.36×10^{-2}	700	250
100／0	7.8×10^{-4}	5.1×10^{-2}	7.7×10^{-2}	3000	300

【0026】

上記表1より、高分子物Aの含有量が25%以上において、各溶液を吸収したフィルムは十分な電気伝導度を示すことが分かった。これらの結果からして、本発明の固形化材がカドニカ電池、ニッケル-水素電池などの電池の電解質溶液の固形化材として有用であることが分かる。

【0027】

実施例2（高分子物Bの合成）

8部のポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンからなるブロック共重合体（ポリスチレン含有量30%、重量平均分子量10万）を、50部の石油系溶媒と80部のメチルエチルケトンとの混合溶媒に溶解し、窒素気流下70°Cに昇温させた後に、12部のチオグリセリンと0.2部のアゾビスイソブチロニトリルを添加して12時間付加反応させた。反応終了後に飽和Na₂SO₄水溶液で洗浄し、反応液中の未反応のチオグリセリンを抽出除去した。

【0028】

この溶液中にアルカリ触媒下でエチレンオキサイドを吹き込み、水酸基1個当たり3モルのエチレンオキサイドを付加させた。この溶液中の微粒子の粒径は、

光散乱法（コールタ社N 4 タイプ）で測定した結果約200 nmであった。溶液から取り出した高分子物Bの脱イオン水に対する膨潤度は2, 000 %であった。

なお、上記高分子物は、他の溶媒として、例えば、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトンなども約500～1, 000 %吸収することができる。このことからこの高分子物Bは、リチウム電池の非プロトン性溶媒からなる電解質溶液を吸収固定化した固体電解質溶液としても利用できる。

【0029】

【発明の効果】

以上の如き本発明によれば、均一な厚さでかつ薄膜のフィルムであり、電池の電解質溶液を容易に吸収して固形化し得る電池用電解質溶液の固形化材を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 均一な厚さでかつ薄膜のフィルムであり、電池の電解質溶液を容易に吸収して固形化し得る電池用電解質溶液の固形化材を提供すること。

【解決手段】 疎媒性重合体鎖と親媒性重合体鎖とからなるブロック共重合体であって、該ブロック共重合体の最小単位がA-B-Aであり、上記親媒性重合体鎖には、-S-結合あるいは-C-結合を介してカルボキシル基、エステル基、水酸基、スルホン酸基、アミノ基および／またはポリオキシアルキレン基が結合していることを特徴とする電池用電解質溶液の固形化材。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002820]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

氏 名 大日精化工業株式会社